

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 G03F 7/039, C08L 25/18, 33/14, H01L 21/027	A1	(11) 国際公開番号 WO00/46640 (43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00547 (22) 国際出願日 2000年2月2日(02.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/28895 1999年2月5日(05.02.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 上谷保則(UETANI, Yasunori)[JP/JP] 〒561-0802 大阪府豊中市曽根東町2-10-2-231 Osaka, (JP) 釜淵 明(KAMABUCHI, Akira)[JP/JP] 〒659-0015 兵庫県芦屋市楠町15-10-203 Hyogo, (JP) (74) 代理人 神野直美, 外(JINNO, Naoyoshi et al.) 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学工業株式会社 知的財産部内 Osaka, (JP)		(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION OF CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE		
(54)発明の名称 化学増幅型ポジ型レジスト組成物		
(57) Abstract A positive resist composition of the chemical amplification type characterized by comprising: a resin which has units of hydroxystyrene, units of 3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate, and units of a monomer having a group unstable to acids and which itself is insoluble or sparingly soluble in alkalis but becomes soluble in alkalis when the group unstable to acids is cleaved by the action of an acid; and an acid generator. This resist composition improves exposure latitude and resolution, while satisfactorily maintaining or retaining various properties such as sensitivity, heat resistance, film retention, applicability, and dry etching resistance. By using this composition, a fine resist pattern can be formed precisely.		

(57)要約

ヒドロキシシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供し、このレジスト組成物により、露光余裕度及び解像度が改良され、また、感度、耐熱性、残膜率、塗布性、ドライエッチング耐性などの諸性能も良好に保つことができるので、この組成物を用いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ		共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CU	キューバ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	北朝鮮 韓国	RO	ルーマニア		

明細書

化学増幅型ポジ型レジスト組成物

技術分野

- 5 本発明は、遠紫外線（エキシマレーザー等を含む）、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用するリソグラフィーなどに適したレジスト組成物に関するものである。

背景技術

- 10 近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになっている。特に、フッ化クリプトン(KrF)又はフッ化アルゴン(ArF)からのエキシマレーザーを用いるリソグラフィーは、64M DRAMないし1G DRAMの製造を可能にすることから注目されている。かかるエキシマレーザーリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、い
- 15 わゆる化学増幅型レジストが採用されつつある。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から発生した酸が、その後の熱処理（post exposure bake：以下、PEBと略することがある）によって拡散し、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。
- 20 化学増幅型のポジ型レジスト、特にKrFエキシマレーザーリソグラフィー用のポジ型レジストには、ポリ（ヒドロキシスチレン）系の樹脂であって、そのフェノール性水酸基の一部を酸の作用により解裂する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解裂する基として、解像度や感度などの観点から、フェノール性水酸基由来の酸素原子との間で
- 25 アセタール型の結合を形成するもの、例えば、テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル又は1-エトキシエチルが酸素原子に結合する構造のものが注目されているが、この樹脂を用いても、解像度に限界があった。

また、フォトリソグラフィーによるパターン形成においては、一般に、露光量の振れに伴って、レジストパターンのできあがり寸法も振れやすく、露光余裕度

(露光マージンともいう)が小さい。このように、従来から知られているレジスト組成では、解像度、感度、露光余裕度などに限界があった。さらに、集積回路の製作には、フォトリソグラフィーにより形成されたレジストパターンをマスクとしたドライエッチングが行われることから、そこに用いるレジストには、耐熱性やドライエッチング耐性も要求される。

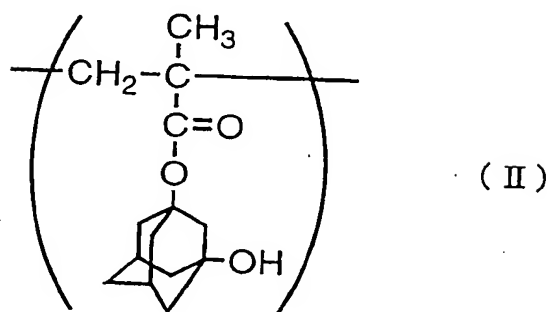
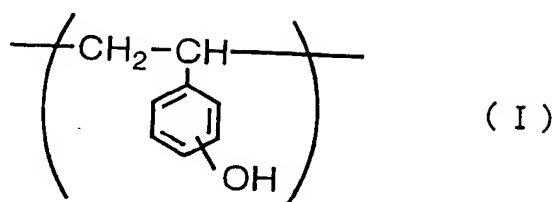
発明の開示

本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として、ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチル系の共重合体を用いることにより、優れた性能が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

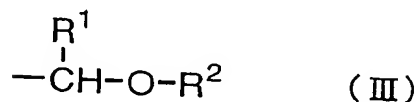
本発明のレジスト組成物において主体となる樹脂成分は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、ヒドロキシスチレンのビニル基の二重結合が開いて形成される重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルのビニル基の二重結合が開いて形成される重合単位を必須に有する。これらの重合単位はそれぞれ次式 (I) 及び (II) で表すことができる。



式 (I) で示されるヒドロキシスチレンより形成される重合単位において、水酸基の位置関係は特に限定されないが、p-ヒドロキシスチレンより形成される重合単位であるのが一般的である。

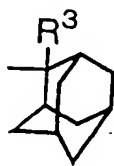
- またこの樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、
 5 酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるために、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸に不安定な基は通常、水酸基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を保護する形で、樹脂中に導入されている。アルカリ可溶性基を保護するための、このような酸に不安定な基として、具体的には例えば、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、次式 (III)

10



(式中、 R^1 は炭素数 1～4 のアルキルを表し、 R^2 は炭素数 1～6 のアルキル若しくは炭素数 5～7 のシクロアルキルを表すか、又は R^1 と R^2 が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)

- 15 で示されるアセタール系の基、次式 (IV)



(IV)

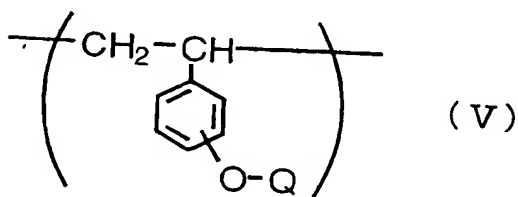
(式中、 R^3 は炭素数 1～4 のアルキルを表す)

で示される 2-アルキル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの基が、水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。

- 5 式(III) で示されるアセタール系の基として適当なものには、テトラヒドロ-2-フリル、テトラヒドロ-2-ピラニル、1-エトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-2-メチルプロピル、1-シクロヘキシルオキシエチルなどが包含され、なかでも、1-エトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-エトキシプロピルなどが好ましい。また式 (IV) で示される 2-アルキル-2-アダマンチルとして適当なものには、2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチルなどが例示される。

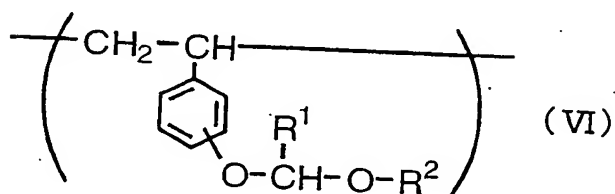
- 10 酸に不安定な上記の各基のうち、tert-ブトキシカルボニルは、通常水酸基に置換し、式 (IV) で示される 2-アルキル-2-アダマンチルは、通常カルボキシル基に置換する。その他のtert-ブチル及び式(III) で示されるアセタール系の基は、水酸基及びカルボキシル基のいずれにも置換し得る。

- 15 K r F エキシマレーザー露光用レジストの場合、酸に不安定な基はヒドロキシスチレン単位の水酸基を保護した形になっているのが一般的である。そこで、このようなヒドロキシスチレン単位の水酸基に酸不安定基が結合した単位は、次式 (V) で表すことができる。



(V)

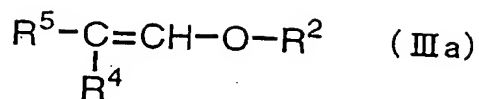
式中、Qは酸に不安定な基を表す。この式中のQとして具体的には、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、前記式(III)で示されるアセタール系の基などが挙げられるが、なかでも、前記式(III)で示されるアセタール系の基が好ましい。この好ましい態様は、重合単位としては次式(VI)で表すことができる。



式中、 R^1 及び R^2 は先に式(III)で定義したとおりである。なかでも好ましいものとして、式(III)又は式(VI)中の R^1 が炭素数1～4のアルキルであり、 R^2 が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである場合が挙げられる。

ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び上記の如き酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、酸に不安定な基がtert-ブチルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルを常法により共重合させた後、適度に加水分解してtert-ブトキシ基の一部を水酸基に変えることにより、製造できる。また、酸に不安定な基がtert-ブトキシカルボニルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、二炭酸ジ-tert-ブチルを反応させることにより、製造できる。

次に、酸に不安定な基が前記式(III)で示されるアセタール系の基であって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体に、次式(IIIa)



(式中、 R^2 は先に定義したとおりであり、 R^4 及び R^5 は互いに独立に、水素若しくはアルキルを表すが、両者の合計炭素数は 0～3 であるか、又は R^5 が水素であり、 R^2 と R^4 が一緒になってトリメチレン鎖又はテトラメチレン鎖を形成する)

で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、製造できる。

一方、酸に不安定な基が、tert-ブチル、式(III)で示されるアセタール系の基、式(IV)で示される 2-アルキル-2-アダマンチルなどであって、それがカルボキシル基に置換する場合は、通常、これらの基でカルボン酸エステルを形成している不飽和化合物を、ヒドロキシステレン及びメタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルとともに共重合させることにより、製造できる。酸に不安定な基でカルボン酸エステルを形成する不飽和化合物としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような不飽和脂肪族カルボン酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのような、不飽和脂環式カルボン酸エステルなどが挙げられる。

ヒドロキシステレン又はtert-ブトキシステレンとメタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つモノマー及び／又はその他のモノマーを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適当な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンのようなエーテル類などが使用できる。また重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物、過酸

化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素／第一鉄塩、過酸化ベンゾイル／ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化物などが使用できる。

- 原料モノマーにtert-ブトキシスチレンを用いた場合は、共重合体を親水性の溶媒に溶解し、酸性下で加熱することにより、共重合体中のtert-ブトキシ基を加水分解して水酸基に変え、ヒドロキシスチレン／メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系の共重合体とすることができる。また、ヒドロキシスチレン／メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル系共重合体に、酸に不安定な基を導入する場合は、通常の保護基導入反応に準じた操作を行えばよい。例えば、前記式(III)で示されるアセタール系の基を導入する場合は、原料共重合体を溶媒に溶解させ、酸性触媒の存在下で、前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、共重合体中の水酸基の一部を前記式(III)で示されるアセタール系の基に変えることができる。この反応における酸性触媒としては、塩酸及び硫酸のような無機酸類、p-トルエンスルホン酸及びカンファースルホン酸のような有機酸類などが用いられる。

- 本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの各重合単位を含んでいてもよい。さらには、透明性を向上させるため、部分的に水素添加されていたり、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されていたりしてもよい。ただし、ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位は合計で、樹脂の全重合単位のうち50モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合単位の割合は、ヒドロキシスチレン単位：メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位のモル比で、通常9：1～80：20の範囲、好ましくは95：5～85：15の範囲である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常樹脂の全重合単位のうち50モル%以下であり、好ましくは10モル%以上、また45モル%以下である。

なお、ヒドロキシスチレン／メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル
 の共重合体に、酸不安定基を導入するための化合物、例えば、二炭酸ジ-tert-
 ブチルや前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させた場合、ヒド
 ロキシスチレン単位の水酸基とともに、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダ
 マンチル単位の水酸基にも保護基が導入されうる。このようなメタクリル酸 3-
 5 ヒドロキシ-1-アダマンチルの水酸基が酸に不安定な基で保護された単位が存
 在する場合は、それも、酸に不安定な基を持つ重合単位に含めて考えるのが合理
 的である。

次に、ポジ型レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自
 10 体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用さ
 せることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発
 生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解裂さ
 せることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、s-ト
 リアジン系の有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが
 15 包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネ-
 ト、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネ-
 20 ト、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、
 ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェ-
 ト、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネ-
 25 ト、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホ-
 ネート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

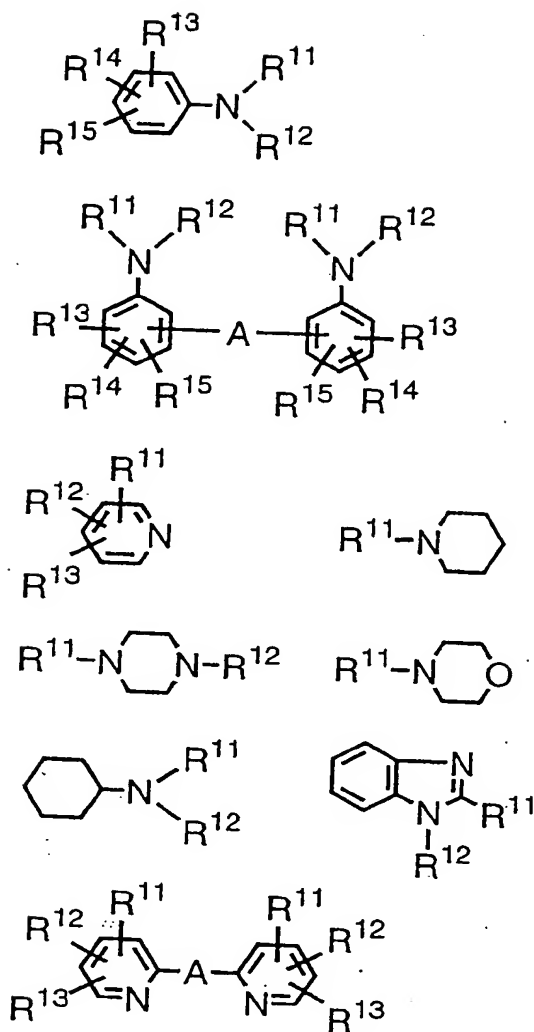
トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

- トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、
 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホ
 5 ネート、
 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、
 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
 10 p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネード、
 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタ
 ンスルホネート、
 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスル
 ホネート、
 15 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェ
 ート、
 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモ
 ネート、
 1- (2-ナフトイルメチル) チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネー
 20 ト、
 1- (2-ナフトイルメチル) チオラニウム トリフルオロメタンスルホネ
 ート、
 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチ
 モネート、
 25 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンス
 ルホネート、
 2-メチル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、
 2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、
 2-フェニル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、

- 2 - (4-クロロフェニル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
5-トリアジン、
- 2 - (4-メトキシフェニル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
5-トリアジン、
- 5 2 - (4-メトキシ-1-ナフチル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) -
1, 3, 5-トリアジン、
- 2 - (ベンゾ[d][1,3]ジオキサラン-5-イル) - 4, 6-ビス(トリ
クロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、
- 2 - (4-メトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
10 5-トリアジン、
- 2 - (3, 4, 5-トリメトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチ
ル) - 1, 3, 5-トリアジン、
- 2 - (3, 4-ジメトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) -
1, 3, 5-トリアジン、
- 15 2 - (2, 4-ジメトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) -
1, 3, 5-トリアジン、
- 2 - (2-メトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
5-トリアジン、
- 2 - (4-ブトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3,
20 5-トリアジン、
- 2 - (4-ベンチルオキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) -
1, 3, 5-トリアジン、
- 1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート (通称ベン
ゾイントシレート)、
- 25 2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホ
ネート (通称 α -メチロールベンゾイントシレート)、
- 1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、
- 2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、
- 2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

- 4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、
ジフェニル ジスルホン、
ジ-p-トリル ジスルホン、
ビス(フェニルスルホニル) ジアゾメタン、
5 ビス(4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、
ビス(p-トリルスルホニル) ジアゾメタン、
ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、
ビス(2, 4-キシリルスルホニル) ジアゾメタン、
ビス(シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、
10 (ベンゾイル) (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、
N-(フェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミド、
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) -5-ノルボルネン-2, 3-
15 ジカルボキシイミド、
N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフタルイミド、
N-(10-カンファースルホニルオキシ) ナフタルイミドなど。

また、一般に化学増幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、有機塩基化合物、
20 特に含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして配合するのが好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。



式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、R¹¹～R¹⁵で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。また、本出願人の先の出願に係る特願平 9-208864 号で開示した、ヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

本発明のレジスト組成物は、その中の全固形分量を基準に、樹脂成分を80～99.8重量%、酸発生剤を0.1～20重量%の範囲で含有するのが好ましい。クエンチャーとしての含窒素塩基性有機化合物を含有させる場合は、同じくレジスト組成物中の全固形分量を基準に、10重量%以下の範囲で用いるのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

このレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、常法によりスピンコーティングなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類、3-メトキシ-1-ブタノールのようなアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理(PEB)を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量(Mw)及び

多分散度 (M_w/M_n) は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

合成例 1 : ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分 1-エトキシエチル化物の製造

(1) tert-ブトキシスチレン/メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造

500 ml の四つ口フラスコに 4-tert-ブトキシスチレン 120 g (0.68 モル)、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 16.74 g (0.08 モル)、及び 2-プロパノール 273.49 g を入れ、窒素雰囲気下に 75℃ まで加熱した。別途、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 10.45 g を 2-プロパノール 27.35 g に溶解した溶液を用意し、これを前記の 75℃ に保持されたモノマー溶液に 30 分かけて滴下した。そのまま 23 時間攪拌を続けた後、さらに昇温して 8 時間還流した。室温に冷却した後、メタノール 2,688.2 g とイオン交換水 1,344.1 g の混合液を攪拌しながら、そこへ上記の反応マスを加えた。そのまま 3 時間攪拌した後、濾過して白色固体を得た。これを減圧乾燥して、4-tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体 134.6 g を得た。

(2) ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造

1 リットルの四つ口フラスコに、上記 (1) で得た 4-tert-ブトキシスチレンとメタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体 120 g 及び 2-プロパノール 360 g を加えて溶解し、75℃ に昇温した。この溶液に、36% 塩酸 20.77 g と 2-プロパノール 20.77 g の混合溶液を滴下した。引き続き同温度で 3 時間還流して加水分解した後、室温に冷却した。この反応マスをアセトン 120 g とイオン交換水 1,200 g の混合溶液に加えて、析出した固体を濾取した。この固体を 300 g のアセトンに溶解し、この溶液を 3,600 g のイオン交換水に加えて析出した固体を濾取し、アセトンへの溶解からイオン交

換水への添加による析出固体の濾取までの操作を合計2回繰り返した。こうして得られた固体を減圧乾燥することにより、先の共重合体におけるtert-ブトキシ基が加水分解で水酸基になった形の、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体86.7gを得た。この共重合体の重量平均分子量は9,800、多分散度は2.19であった。また、 ^{13}C -NMRの結果から、4-ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位のモル比率は90.1:9.9であった。

10 (3) ヒドロキシスチレン/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化

1 リットルのナス型フラスコに、上記(2)で得た4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体35g(4-ヒドロキシスチレン単位0.24モルとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル単位0.03モルからなる)及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート720gを入れて溶解した。この溶液を、温度60℃、圧力10Torr以下の条件で、蒸留後の溶液量が249.03gとなるまで減圧蒸留して、共沸脱水した。次に、窒素置換された500mlの四つ口フラスコにこの溶液を移し、p-トルエンスルホン酸-水和物4mg(0.02ミリモル)を加えた後、エチルビニルエーテル8.18g(0.11モル)を滴下し、さらに25℃で3時間反応させた。この反応溶液にイオン交換水60mlを加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水60mlを加えての攪拌及び分液を5回繰り返した後、有機層を減圧蒸留し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて脱水した。得られた樹脂溶液の固形分濃度は29.7%であり、また、この樹脂を ^1H -NMRで分析したところ、1-エトキシエトキシ基に相当するピークが明瞭に観察され、ベンゼン環の数に対する1-エトキシエトキシ基の数の割合は40.8%であった。したがってこの樹脂は、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体における水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化されたものである。この樹脂を樹脂Aとする。

合成例 2 : ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の別の部分 1-エトキシエチル化物の製造

合成例 1 の (3) の操作を繰り返すが、4-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸
5 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体をプロピレングリコールモノメチル
エーテルアセテートに溶解した溶液を減圧蒸留した後の溶液量が 178.63
g となるようにし、エチルビニルエーテルの仕込み量を 4.27 g (0.06 モ
ル) とした。得られた樹脂溶液は固形分濃度 21.5% であり、また、この樹脂
を $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、ベンゼン環の数に対する 1-エトキシエトキ
10 シ基の数の割合は 15.0% であった。この樹脂を樹脂 B とする。

合成例 3 : ポリヒドロキシスチレンの部分 1-エトキシエチル化物の製造

1 リットルのナス型フラスコに、日本曹達 (株) 製のポリ (p-ヒドロキシ
スチレン) (商品名 "VP-15000") 40 g (p-ヒドロキシスチレン単位として
15 333 ミリモル) 及び p-トルエンスルホン酸一水和物 4.7 mg (0.25 ミリモ
ル) を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 720 g に溶
解した。この溶液を、温度 60℃、圧力 10 Torr 以下の条件で減圧蒸留し、共沸
脱水した。蒸留後の溶液は、337 g であった。窒素置換された 500 ml の四つ
口フラスコにこの溶液を移し、そこにエチルビニルエーテル 12.0 g (166
20 ミリモル) を滴下した後、25℃ で 5 時間反応させた。この反応溶液に、プロピ
レングリコールモノメチルエーテルアセテート 62.3 g 及びメチルイソブチル
ケトン 320 g を加え、さらにイオン交換水 240 ml を加えて攪拌した。その後
静置し、有機層部分を取り出した。この有機層に再度 240 ml のイオン交換水を
加え、攪拌後静置し、分液することにより洗浄した。イオン交換水による洗浄及
25 び分液をもう一度行った後、有機層を取り出して減圧蒸留することにより、水分
及びメチルイソブチルケトンプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
ートで共沸させて除去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
溶液とした。得られた液体は、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) の水酸基が部分
的に 1-エトキシエチルエーテル化された樹脂の溶液であり、この樹脂を $^1\text{H-}$

NMRで分析したところ、水酸基の40%が1-エトキシエチルエーテル化されていた。この樹脂を樹脂Cとする。

実施例及び比較例

- 5 実施例 1 では樹脂 A を用い、実施例 2 では樹脂 A と樹脂 B を固形分換算で 1 : 1 に混合した樹脂を用い、比較例では樹脂 C を用いた。これらの樹脂を、それぞれ以下の組成で酸発生剤、クエンチャー及び溶剤と混合して溶解し、さらに孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

- 10 樹脂（固型分） 10 部
 酸発生剤： ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジ・アゾ・メタン 0.4 部
 [みどり化学(株)製の“DAM-301”]
 クエンチャー： ジ・シクロヘキシルメチルアミン 0.015 部
 溶剤： ブ・ロヒ・レンク・リコールモノメチルエーテルアセテート 50 部
 15 溶剂量は、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。

- ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で処理したシリコンウェハーに、上の各レジスト液をスピコートし、次に 90℃、60 秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークを行って、厚さ 0.72 μm のレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、KrF エキシマステッパ [(株) ニコン製の "NSR 2205EX12B"、NA=0.55] を用い、種々の形状及び寸法のマスクを介して露光した。次に、ホットプレート上にて、100℃、60 秒の条件で PEB を行い、さらに、2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下のようにして、感度、露光余裕度及び解像度を調べ、結果を表 1 に示した。

膜抜け感度： 1mm角のオープンフィールドが膜抜けするのに必要な最少露光量で表示した。これを E_{th} とする。

実効感度： 0.25 μm のラインアンドスペースパターンが1：1となる露光

量で表示した。これを E_o とする。

露光余裕度： E_o/E_{th} の値で示した。この値が大きいほど、レジストが膜
 抜けする露光量から標準的な露光量までの範囲が大きいことになり、レジストの
 抜け不良が起こりにくく、露光量が多少ばらついていてもほぼ一定のパターン寸法を
 5 与え、したがって露光余裕度に優れることを意味する。

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小
 寸法で表示した。

表 1

10

10

例 No.	樹 脂	感 度 (mJ/cm ²)		露光余裕度	解像度 (μm)
		E th	E o	E o / E th	
15 実施例 1	A	15	41	2.7	0.16
2	A/B=1/1(重量比)	14	29	2.1	0.20
比較例	C	15	29	1.9	0.22

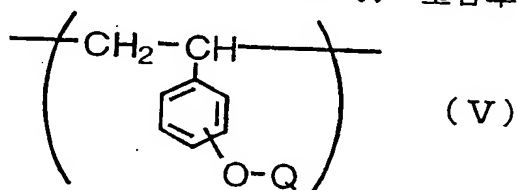
20

本発明によりポリ（ヒドロキシスチレン／メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-
 アダマンチル）系の樹脂を使用したレジスト組成物は、露光余裕度及び解像度が
 改良される。また、感度、耐熱性、残膜率、塗布性、ドライエッチング耐性など
 の諸性能も良好に保つことができる。したがって、この組成物を用いることによ
 25 り、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

請求の範囲

1. ヒドロキシスチレンの重合単位、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

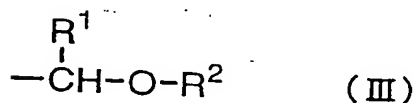
2. 酸に不安定な基を持つ重合単位が、式(V)



(式中、Qは酸に不安定な基を表す)

- 10 1. 示される請求項1記載の組成物。

3. 酸に不安定な基Qが、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル又は式(I II)



- 15 (式中、R¹は炭素数1～4のアルキルを表し、R²は炭素数1～6のアルキル若しくは炭素数5～7のシクロアルキルを表すか、又はR¹とR²が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)
で示される請求項2記載の組成物。

4. 酸に不安定な基Qが式(III)で示され、該式中のR¹が炭素数1～4のアルキルであり、R²が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである請求項3記載の組成物。

- 20 5. ヒドロキシスチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位が合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占める請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

6. ヒドロキシスチレンの重合単位とメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とが、99:1~80:20の範囲のモル比で存在する請求項1~5のいずれかに記載の組成物。
7. 組成物中の全固型分量を基準に、樹脂を80~99.8重量%及び酸発生剤を0.1~20重量%含有する請求項1~6のいずれかに記載の組成物。
- 5 8. さらに、含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして含有する請求項1~7のいずれかに記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03F 7/039, C08L 25/18, C08L 33/14, H01L 21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03F 7/039, C08L 25/18, C08L 33/14, H01L 21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 5851727, A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Abstract, Claim 17. & JP, 10-83076, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A	1-6
Y	EP, 789279, A (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.), 13 August, 1997 (13.08.97), Abstract, Claim & JP, 10-53621, A & US, 6033826, A & KR, 98003842, A & SG, 63683, A	1-7
Y	JP, 11-30865, A (JSR Corporation), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; Par. Nos. [0027] to [0029] (Family: none)	1-6, 7
Y	JP, 8-101508, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims (Family: none)	1-6
	JP, 11-109632, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99),	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
"E" considered to be of particular relevance	document of particular relevance; the claimed invention cannot be
earlier document but published on or after the international filing	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
date	step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
cited to establish the publication date of another citation or other	considered to involve an inventive step when the document is
special reason (as specified)	combined with one or more other such documents, such
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combination being obvious to a person skilled in the art
means	document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later	
than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2000 (01.05.00)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
-----------	--	-----------------------

P, Y

Claims (Family: none)

1-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00547

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/039, C08L 25/18, C08L 33/14, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/039, C08L 25/18, C08L 33/14, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5 8 5 1 7 2 7, A (Samsung Electronics Co., Ltd.) 22 Dec. 1998 (22. 12. 98), Abstract, Claim 17. & JP, 10-83076, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A	1-6
Y	EP, 7 8 9 2 7.9, A (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) 13 Aug. 1997 (13. 08. 97), Abstract, Claim & JP, 10-53621, A & US, 6033826, A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.05.00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎

印

2M 9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	&KR, 98003842, A & SG, 63683, A JP, 11-30865, A (ジェイエスアール株式会社), 2. 2月. 1999 (02. 02. 99), 【特許請求の範囲】, 【0027】～【0029】 (ファミリーなし)	1-6, 7
Y	JP, 8-101508, A (日本ゼオン株式会社), 16. 4月. 1996 (16. 04. 96) 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-6
P, Y	JP, 11-109632, A (ダイセル化学工業株式会社), 23. 4月. 1999 (23. 04. 99) 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-7